9]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl7

C08F220/06

COSF222/02 C11D 3/37

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99118621.4

3]公开日 2000年5月3日

[11]公开号 CN 1251846A

2]申请日 1999.9.8 [21]申请号 99118621.4

10]优先权

[32]1998.9.8 [33]JP [31]254334/1998

[32]1998.12.28[33]JP[31]373894/1998

[32]1999.8.11 [33]JP [31]228035/1999

[32]1999.8.11 [39]JP[31]228036/1999

71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

72]复明人 山口繁 前田喜浩 石田玉青

[74]专科代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 代理人 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 48 页 附图页数 0 页

54] 发明名称 丙烯酸-马来酸共聚物,其侧法和用途以 及马来酸盐水溶液的制法

57] 景要

本发明提供了丙烯酸 - 马来酸共聚物(或其盐),它 具有优异的性能如 Mg²⁺清除能力,Mg²⁺存在下的粘土 }散能力,Mg(OH)₂垢抑制能力和 CaCO₃垢抑制能力; 以及这样一种共聚物(或其盐)的生产方法。本发明进一 与提供 一种马来酸盐水溶液的生产方法,它具有低杂质 量,优点在于容易得到上述 共聚物(或其盐)。本发明 互进一步提供具有上述优异性能的上述共聚物(或 其 盐)的用途。

丙烯酸-马来酸共聚物, 其制法和 用途以及马来酸盐水溶液的制法

本发明涉及:丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐),它具有优异的性能如金属离子清除能力,粘土分散性和污垢抑制能力,而且具有高无规度;它的生产方法;和这种共聚物(或其盐)用于例如洗涤剂助剂的用途。

本发明进一步涉及具有低杂质含量的马来酸盐水溶液的生产方法,它的优点在于得到更优异性能的以上共聚物(或其盐).

一般来说,共聚物(或其盐)当用于洗涤剂助剂,水处理剂,各种整合剂等时,要求同时具有高的金属离子清除能力和在金属离子存在下的粘土分散能力.因此,各种马来酸共聚物(或其盐)被开发来满足这些性能.而且,在水处理方法中,碱土金属离子垢清除能力被要求为一项重要性能,以及已经认识到使用普通已知的马来酸共聚物(或其盐)来改进对于作为污垢主要组分的钙离子而言的垢抑制能力.然而,在其中金属离子清除能力,粘土分散能力和钙垢抑制能力有了改进的此类共聚物(或其盐)用于洗涤剂助剂的情况下,在一些情形下象预测的那样显示优异的洗涤效果,在另一些情形洗涤过的布料的吸湿性和手感变差了,还有,存在这样一些问题:诸如洗涤后的纤维的洗净率或柔软度这样的性能随使用以上共聚物(或其盐)的情形而变化.

本发明人经过努力研究以寻找出上述问题的原因. 结果, 本发明人已经发现起因是形成了污垢,这归因于从镁离子形成了非活性盐(氢氧化镁). 也就是说, 他们已经发现了氢氧化镁垢的形成和沉积对于布料的吸湿性和手感具有不良影响, 尤其是在水中镁离子含量高的情形下. 因此, 本发明人进一步发现了一种共聚物(或其盐), 它不仅保持了金属离子清除能力, 粘土分散能力和对于钙离子的垢抑制能力的

通常性能水平,而且对于从未研究过的对于镁离子的垢抑制能力也是高水平的。

顺便提一下, 马来酸共聚物(或其盐)的生产牵涉到马来酸盐水溶液的生产, 它是马来酸共聚物(或其盐)的单体的水溶液, 而马来酸盐水溶液的生产方法从未被研究过.

本发明人认为马来酸盐水溶液的生产方法是特别重要的,因此去研究它、结果,本发明人发现:一种特殊生产方法能够得到马来酸盐水溶液,它仅含有少量的形成的杂质(如苹果酸),因此具有高纯度,还发现从这样的马来酸盐水溶液所生成的马来酸共聚物(或其盐)也仅含有少量的如苹果酸之类的杂质,因此是显示高钙离子清除能力和高粘土分散能力的共聚物(或其盐)。

因此,本发明的第一个目的是提供: 丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐),它在各种性能如金属离子清除能力,粘土分散能力,碳酸钙垢抑制能力和氢氧化镁垢抑制能力之间有良好平衡而表现优异;它的生产方法;这种共聚物(或其盐)用于例如洗涤剂助剂中的用途。

本发明的第二个目的是提供马来酸盐水溶液的生产方法,它仅含有少量的形成的杂质(如苹果酸),因此具有高纯度。

根据本发明的一种丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的特征在于具有镁离子清除能力为 210mg/g 或 210mg/g 以上(根据 Mg(OH)2计算)和具有 30%或 30%以上的氢氧化镁垢抑制能力。这种共聚物(或其盐)优选还具有在镁离子存在下 60%或 60%以上的粘土分散能力。

根据本发明的另一种丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)具有镁离子清除能力为 210mg/g 或 210mg/g 以上(根据 Mg(OH)2计算),分子量分布为 3.5 或 3.5 以下,和分子量为 1000 或 1000 以下的低分子量级分与共聚物(或其盐)总量的比率为 9wt%或 9wt%以下。

根据本发明的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的生产方法包括在聚合引发剂的存在下将包括丙烯酸和马来酸的烯属不饱和单体共聚的步骤,且其特征在于: 50wt%或 50wt%以上的马来酸最初被加入;在聚合引发剂加入之前马来酸具有 70-95mo1%的中和度;和在聚合反

应结束时生成的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)具有 50-70mo1%的中和度和固体组分浓度为 45wt%或 45wt%以上。

根据本发明的洗涤剂组合物包括上述本发明的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)和表面活性剂。

根据本发明的洗涤剂助剂包括上述本发明的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)。

根据本发明的马来酸盐水溶液的生产方法的特征在于包括以下步骤:将生产马来酸盐水溶液所需的碱性物质量的 80%或 80%以下和生产马来酸盐水溶液所需的马来酸(或其盐)和/或马来酸酐量的 80%或 80%以下加入到反应器中;然后,在其中最高反应温度为 80℃或 80℃以上的条件下向其中加入各平衡量的水,碱性物质和马来酸(或其盐)和/或马来酸酐;和该方法能够得到所形成的苹果酸含量不高于10,000ppm的马来酸盐水溶液。

本发明能够提供马来酸/丙烯酸共聚物(或其盐),它包括 30~70mo1%的马来酸(或其盐)和 70~30mo1%的丙烯酸(或其盐),具有重均分子量 2,000~50,000, 钙离子清除能力为 400mg 碳酸钙/g 或400mg 碳酸钙/g 以上, 粘土分散能力 0.6 或 0.6 以上, 在共聚物(或其盐)的固体含量中苹果酸含量不高于 9wt%.

本发明的这些和其它的目的以及优点将从以下的细节公开中了解得更清楚。

- 部分 I -

在部分 I 中,将详细描述本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐) 以及它的生产方法和用途。

(丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)):

本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的镁离子清除能力定义为被 1g 共聚物(或其盐)所清除的镁离子的毫克数(根据氢氧化镁(Mg(OH)2)来计算),例如,可由下述一些优选实施方案的实施例中所描述的方法来测量。镁离子清除能力是表示丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)清除了水中多少镁离子的指数。表面活性剂当用于洗涤剂

时,结合于水中的镁离子而变得不可溶,以致洗涤性变差。然而,即使当纤维用含镁离子的水处理时,如果本发明的具有高镁离子清除能力的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)与表面活性剂一起使用,则防止了表面活性剂变得不可溶,因而防止了对污物如油渍的洗涤性变差,而且,能够防止镁垢沉积到纤维上。这样的效果能够减少洗涤品(例如洗涤组合物和洗涤剂助剂)的性能随情形不同而发生变化。

本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的镁离子清除能力通常为210mg/g或210mg/g以上(根据被1g丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)所清除的Mg(OH)2计算),优选220mg/g或220mg/g以上(根据Mg(OH)2计算),更优选230mg/g或230mg/g以上(根据Mg(OH)2计算),还更优选240mg/g或240mg/g以上(根据Mg(OH)2计算). 镁离子清除能力的提高增强了丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)在镁离子的存在下作为洗涤剂助剂的能力.

本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)在镁离子存在下的粘土分散能力被定义为由下述一些优选实施方案中的实施例所描述的方法测量的吸收率值(%).

1

在镁离子存在下的粘土分散能力为在用于洗涤的水含有镁离子的情况下,对于除去和均匀分散污物如泥污(mud dirt)从而防止粘土沉淀的效果作出评价的指数。为了充分地获得这样的效果,以上粘土分散能力优选为60%或60%以上,另外,为了防止泥污沉积,粘土分散能力更优选为70%或70%以上,还更优选为73%或73%以上,最优选75%或75%以上。

在镁离子存在下的粘土分散能力为根据使分散粘土的悬浮液静置一定时间后得到的上层清液的浊度来评价在镁离子和共聚物(或其盐)的存在下粘土的分散程度的数值。数值超大表明粘土分散能力超高。

本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的氢氧化镁垢抑制能力和碳酸钙垢抑制能力被定义为由下述一些优选实施方案的实施例中所描述的方法分别测量的氢氧化镁抑制率(%)和碳酸钙抑制率(%),并且是表示丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)多大程度防止水体系中氢

氧化镁垢和碳酸钙垢的形成和沉积的指数。以上的垢抑制率(%)数值越大表明它们各自的垢抑制能力越高。对于有氢氧化镁垢或碳酸钙垢在水体系中产生和沉积的情况,产生了不良影响,例如:管道被堵塞,或洗涤剂的洗涤性降低,或布料变黑(尤其,氢氧化镁垢沉积到布料上将会使布料变得过度上浆而使它们的吸湿性和手感变差)。然而,如果使用具有高氢氧化镁垢抑制能力和高碳酸钙垢抑制能力的本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐),那么能够防止氢氧化镁垢和碳酸钙垢的形成和沉积而避免了以上的不良影响。

本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的氢氧化镁垢抑制能力通常为30%或30%以上,为了充分地获得上述效果,优选33%或33%以上,更优选35%以上,还更优选37%或37%以上。

本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的碳酸钙垢抑制能力通常为60%或60%以上,为了充分地获得上述的效果,优选70%或70%以上,更优选75%或75%以上,还更优选78%或78%以上,尤其还更优选80%或80%以上。

本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的重均分子量优选为2,000-100,000的范围内,更优选3,000-50,000,还更优选5,000-20,000,最优选6,000-15,000.在其中重均分子量低于2,000的情况下,镁离子清除能力趋向于太低以致洗涤性变差。在其中重均分子量超过100,000的情况下,在镁离子存在下的粘土分散能力或氢氧化镁垢抑制能力趋向于降低。

而且,为了更多地增强镁离子清除能力,非常优选本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的分子量分布(即 Mw/Mn,通过将重均分子量(Mm)除以数均分子量(Mn)得到)为 3.5 或 3.5 以下,更优选 3.0 或 3.0 以下,和另外优选本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)中分子量为1,000 或 1,000 以下的低分子量级分与共聚物(或其盐)总量的比率为9wt%或 9wt%以下,更优选 6wt%或 6wt%以下。

对于本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的生产方法没有特别限制. 然而, 例如依据本发明的下述生产方法是优选的.

(丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的生产方法)

根据本发明的生产方法是包括以下步骤的一种方法:将包括丙烯酸和马来酸的烯属不饱和单体在聚合引发剂的存在下共聚,从而获得丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐).

在这个方法中,最初加入的马来酸的量通常为所使用的马来酸全部量的 50wt%或 50wt%以上,优选 80wt%或 80wt%以上,最优选 100wt%(最初投入全部量)。在其中最初加入的马来酸的量小于 50wt%的情况下,未反应的马来酸的量是足够大的,以致在聚合反应的后半段马来酸不能够被均匀地引入到所生成的共聚物(或其盐)中,因此所产生的镁离子清除能力是低的,所产生的氢氧化镁垢抑制能力也是低的。

在聚合引发剂被加入前,马来酸的中和度通常为 70~95mo1%, 优选 75~90mo1%,更优选 80~87mo1%的范围内。在其中该中和度 低于 70mo1%的情况下,马来酸以嵌段形式被聚合,所以在镁离子存 在下所产生的粘土分散能力低。在其中上述中和度超过 95mo1%的情况下,马来酸的引入效率是不佳的,以致所产生的镁离子清除能力是 如此低,使得不仅洗涤性变差而且氢氧化镁垢抑制能力也变差。

马来酸的最初固体组分浓度优选为全部最初反应液体的 48wt% 或 48wt%以上,更优选 50wt%或 50wt%以上,还更优选 53wt%或 53wt%以上,还更优选 53wt%或 53wt%以上。在其中马来酸的最初固体组分浓度低于 48wt%的情况下,马来酸的引入效率趋向于变差,以致所产生的镁离子清除能力是如此低,使得不仅洗涤性变差而且氢氧化镁垢抑制能力也变差。

所使用的马来酸的形式可以是马来酸酐, 马来酸和马来酸盐中的任一种, 以及任何它们的混合物也是可行的. 还有, 当使用时, 如果必要, 用碱性物质将马来酸酐或马来酸适当地部分中和到预定的中和度, 上述的碱性物质不是特别限制的, 但它的实例包括: 碱金属氢氧化物, 例如氢氧化钠和氢氧化钾; 氨; 以及有机胺, 如单乙醇胺。它们可以分别单独使用或互相结合使用。

优选滴加全部用量的 70wt%或 70wt%以上, 更优选 90wt%或

90wt%以上,最优选 100wt % 来将丙烯酸加入到反应体系。在其中滴加的丙烯酸的比例小于 70wt % 情况下,最初的丙烯酸以嵌段的形式被聚合,因此所产生的氢氧化镁垢抑制能力趋向于降低。

丙烯酸的滴加持续时间优选在 30-240 分钟,更优选 90-150 分钟,还更优选 100~140 分钟的范围内。在丙烯酸滴加的持续时间短于30 分钟的情况下,丙烯酸以嵌段的形式被聚合,因此所产生的氢氧化镁垢抑制能力趋向于降低。在其中丙烯酸滴加持续时间超过 240 分钟的情况下,马来酸以嵌段的形式被聚合,因此在镁离于存在下所产生的粘土分散能力趋向于降低。

所使用的丙烯酸的形式特别优选为丙烯酸。如果必要,丙烯酸盐也可以通过将其加入到丙烯酸中来使用。但所加入的丙烯酸盐的比率被设定到使得丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的中和度在下述的范围内。上述丙烯酸盐不是特别限制的,但它的实例包括: 丙烯酸碱金属盐,例如丙烯酸钠和丙烯酸钾; 丙烯酸铵; 以及丙烯酸的有机胺盐。它们可以分别单独使用或互相结合使用。

用于共聚的丙烯酸和马来酸之间的比率(丙烯酸/马来酸(摩尔比))优选在30/70~70/30,更优选35/65~65/35,还更优选40/60~60/40的范围内.在其中所使用的丙烯酸的比率小于30/70的情况下,所产生的镁离子清除能力趋向于降低,使得氢氧化镁垢抑制能力变差。在其中所使用的丙烯酸的比率超过70/30的情况下,所产生的镁离子清除能力趋向于降低,和在镁离子的存在下所产生的粘土分散能力也趋向于降低。

丙烯酸和马来酸基本上被用作为烯属不饱和单体。然而,如果必要,另一种烯属不饱和单体在其中本发明的效果不被破坏的范围内可以结合丙烯酸和马来酸一起来使用。

上述其它的可以结合使用的烯属不饱和单体不是特别限制的,只要它可与丙烯酸和马来酸共聚。但它的实例包括:不饱和一元羧酸单体,例如甲基丙烯酸和巴豆酸;不饱和二羧酸单体和不饱和多羧酸单体,如富马酸,衣康酸,柠康酸和乌头酸;酰胺单体,如(甲基)丙

烯酰胺和 N-叔丁基 (甲基) 丙烯酰胺; 疏水性单体, 如 (甲基) 丙烯 酸酯,苯乙烯,2-甲基苯乙烯和乙酸乙烯酯;不饱和磺酸单体,如乙 烯基磺酸,烯丙基磺酸,甲代烯丙基磺酸,苯乙烯磺酸,2-丙烯酰胺 基-2-甲基丙烷磺酸,3-烯丙氧基-2-羟基丙烷磺酸,(甲基)丙烯酸 磺基乙酯,(甲基)丙烯酸磺基丙酯,(甲基)丙烯酸 2-羟基磺基丙 酯,和磺乙基马来酰亚胺;用例如一价金属,二价金属,氨或有机胺 部分或完全中和上述不饱和一元羧酸单体,上述不饱和二羧酸单体, 上述不饱和多羧酸单体或上述不饱和磺酸单体所形成的中和产物;含 羟基不饱和单体,如 3-甲基-2-丁烯-1-醇(可以称之为"普恩醇 (preno1)"), 3-甲基-3-丁烯-1-醇(可以称之为"异普恩醇 (isoprenol)"), 2-甲基-3-丁烯-2-醇(可以称之为"异戊二烯醇 (isoprene alcohol)"), (甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯, 单(甲基) 丙烯酸聚乙二醇酯,单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯,聚乙二醇单异普 思醇醚、聚丙二醇单异普思醇醚, 聚乙二醇单烯丙基醚, 聚丙二醇单 烯丙基醚, 甘油单烯丙基醚, a-羟基丙烯酸, N-羟甲基(甲基)丙烯 酰胺,单(甲基)丙烯酸甘油酯,乙烯醇,和丙烯酸α-羟基烷基酯; 阳离子单体,如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯和二甲基氨基丙基(甲 基)丙烯酰胺;腈单体,如(甲基)丙烯腈;含磷单体,如(甲基) 丙烯酰胺基甲烷膦酸, (甲基)丙烯酰胺基甲烷膦酸甲酯, 和 2-(甲 基) 丙烯酰胺基-2-甲基丙烷膦酸; 烷基乙烯醚, 如甲基乙烯基醚和乙 基乙烯基醚;和乙烯基吡咯烷酮。这些单体可以分别单独使用或相互 结合使用.

聚合引发剂不是特别限制的,但它的实例包括: 过氧化氢; 过硫酸盐,如过硫酸铵,过硫酸钠和过硫酸钾; 偶氮化合物,如 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐,4,4'-偶氮双-(4-氰基戊酸),2,2'-偶氮二异丁腈和2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈); 有机过氧化物,如过氧化苯甲酰,过氧化月桂酰,过乙酸,过琥珀酸,二叔丁基过氧化物,二叔丁基氢过氧化物,氢过氧化枯烯。它们可以分别单独使用或相互结合使用。在这些中,优选使用过氧化氢或过硫酸盐,

更优选结合使用过氧化氢和过硫酸盐.

在其中过氧化氢用作为聚合引发剂的情况下,考虑到生产设备的简化,成本的节约,和减少在聚合反应结束时所保留的过氧化氢量的效果,优选在所有单体加料结束前(优选早10分钟或10分钟以上)完成过氧化氢的加料。换言之,优选在其中可聚合的原料单体仍然保持在反应体系的状态时完成过氧化氢的加料。

所使用的聚合引发剂的量没有特别限制,但优选例如占所使用的单体总重量的 1~20wt%,更优选 3~15wt%,还更优选 5~12wt%。在其中所使用的聚合引发剂的量小于 1wt%的情况下,马来酸趋向于不能被有效地引入到所生成的共聚物(或其盐)中。在其中用量超过20wt%的情况下,所产生的镁离子清除能力因为所生成的共聚物(或其盐)的分子量低而趋向变低。

至于聚合溶剂,使用含水溶剂。特别优选单独使用水,然而,如果必要,亲水性有机溶剂也可以通过适当地加入到水中来使用。

上述的亲水性有机溶剂不是特别限制的,但它的实例包括:低级醇,如甲醇和乙醇;酰胺,如二甲基甲酰胺;和醚,如乙醚。它们可以分别单独使用或相互结合使用。

所使用的亲水性有机溶剂在其与水的混合溶剂总量中的比率优选为 20wt %或 20wt %以下,更优选 10wt %或 10wt %以下,还更优选 1wt %或 1wt %以下,还更优选 1wt %或 1wt %以下,在其中该比率超过 20wt %的情况下,马来酸趋向于不能被有效地引入到所生成的共聚物(或其盐)中.

聚合温度不是特别限制的,但优选80℃或80℃以上,更优选100 ℃或100℃以上或接近聚合溶剂沸点的温度,例如,鉴于有效地将马来酸引入到所生成的共聚物(或其盐)中。

聚合压力不是特别限制的,常压(大气压),加压或减压的任何一种都是可行的。

所生成的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的中和度在聚合反应结束时通常被设定在50~70mo1%,优选52~68mo1%,更优选55~65mo1%的范围内。在其中该中和度低于50mo1%的情况下,马来酸以嵌段

形式被引入到生成的共聚物(或其盐), 导致在镁离子存在下粘土分散能力变差。在其中上述的中和度超过 70mo1%的情况下, 所引入的马来酸的比率是如此低, 以致所产生的镁离子清除能力变低和残留马来酸的量增大。

所生成的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的中和度在聚合结束时处于上述特定的范围内。但是如果需要,在聚合结束后中和度可以通过普通方法改变到任何值。

所生成的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)的固体组分浓度被设定到优选占聚合反应结束时全部反应液体量的 45wt%或 45wt%以上,更优选 48wt%或 48wt%以上,还更优选 49wt%或 49wt%以上,尤其还更优选 50wt%或 50wt%以上。在其中该固体组分浓度低于 45wt%的情况下,所产生的镁离子清除能力因为所生成的共聚物(或其盐)的分子量低而趋向变低。

根据本发明的丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)能够有利地用于例如洗涤剂组合物,洗涤剂助剂,水处理剂(如工业污垢抑制剂,油田污垢抑制剂和纸浆浸煮器污垢抑制剂),颜料分散剂,纤维处理剂(如漂白助剂,纤维洗涤助剂,和染色助剂),和污垢分散剂(如膨润土泥浆水的调节剂,用于高压喷射加工方法的研磨改进分散剂)。在下文,将就本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)作为选自以上各种用途中的特别优选的用途-洗涤剂组合物,洗涤剂助剂,水处理剂,颜料分散剂和纤维处理剂作出具体的解释。

(洗涤剂组合物):

根据本发明的洗涤剂组合物包括本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)和表面活性剂。

在本发明的洗涤剂组合物中,本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)和表面活性剂的混合比率不是特别限制的.然而,例如鉴于从自来水中清除镁离子,分散粘土,防止氢氧化镁垢的沉积,与洗涤剂组合物全部量的比率优选满足以下条件:本发明丙烯酸-马来酸共聚物(或其盐)在1~20wt%的范围,和表面活性剂在5~60wt%的范围,更优

THIS PAGE BLANK (USPTO)